

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2000 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

02940424

MANUFACTURE OF OXIDE FILM FOR SEMICONDUCTOR DEVICE

PUB. NO.: 01-238024 [JP 1238024 A]

PUBLISHED: September 22, 1989 (19890922)

INVENTOR(s): HOCHIDO YUKO

FUTAKI TAKEHIKO

YOKOYAMA HIDECHIKA

APPLICANT(s): KOUJIYUNDO KAGAKU KENKYUSHO KK [403904] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 63-064512 [JP 8864512]

FILED: March 17, 1988 (19880317)

INTL CLASS: [4] H01L-021/316

JAPIO CLASS: 42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components)

JAPIO KEYWORD:R004 (PLASMA)

JOURNAL: Section: E, Section No. 861, Vol. 13, No. 568, Pg. 139,  
December 15, 1989 (19891215)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To obtain an oxide film in which an alkyl group does not exist and which has an excellent quality by a method wherein raw gas such as tetraethoxysilane and nitrogen or mixed gas of nitrogen and other gas are introduced to form the oxide film on a substrate by a plasma CVD method.

CONSTITUTION: An Si substrate is placed in a plasma CVD apparatus and heated to a temperature of 100 deg.C. On the other hand, nitrogen is bubbled with a rate of 10cc/min into a container filled with tetraethoxysilane whose temperature is 25 deg.C and the nitrogen gas and the tetraethoxysilane gas are introduced into the plasma CVD apparatus to make the pressure in the apparatus 2Torr and a plasma CVD film is formed on the substrate by a high frequency power of 70W. When the infrared absorption spectrum of the formed oxide film is measured, the absorption spectra of an alkyl group and an OH group are not observed.

DIALOG(R)File 352:DERWENT WPI  
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.  
008054912

WPI Acc No: 1989-320024/198944

**Oxide film deposition for IC pattern formation - using carrier gas plasma  
comprising 50 to 100 per-cent of nitrogen, rest hydrogen or hydrazine**

**NoAbstract NoDwg**

Patent Assignee: KOJUNDO KAGAKU KENKYUSHO KK (KOJU-N)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
<b><u>JP 1238024</u></b>	A	19890922	JP 8864512	A	19880317	198944 B

Priority Applications (No Type Date): JP 8864512 A 19880317

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 1238024	A		4		

Title Terms: OXIDE; FILM; DEPOSIT; IC; PATTERN; FORMATION; CARRY; GAS;  
PLASMA; COMPRISE; PER; CENT; NITROGEN; REST; HYDROGEN; HYDRAZINE;  
NOABSTRACT

Index Terms/Additional Words: INTEGRATE; CIRCUIT

Derwent Class: L03; U11

International Patent Class (Additional): H01L-021/31

File Segment: CPI; EPI

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-238024

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)9月22日

H 01 L 21/316

X-6824-5F

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 半導体装置の酸化膜の製造法

⑯ 特 願 昭63-64512

⑰ 出 願 昭63(1988)3月17日

⑱ 発 明 者 宝 地 戸 雄 幸 東京都練馬区石神井町3丁目7番2号  
 ⑱ 発 明 者 二 木 剛 彦 埼玉県坂戸市千代田4-7-4-102  
 ⑱ 発 明 者 横 山 英 親 埼玉県坂戸市東坂戸1-24-403  
 ⑲ 出 願 人 株式会社高純度化学研 埼玉県坂戸市千代田5丁目1番28号  
 究所

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

半導体装置の酸化膜の製造法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 原料ガスをプラズマを用いて化学気相成長させるプラズマCVD法において、原料ガスを除くプラズマガスの成分が、50~100%の範囲で酸素であり0~50%の範囲で他のガスであることを特徴とする半導体装置の酸化膜の製造法。  
 (2) 他のガスが水素、酸素、ヘリウム、ネオン、アンモニアあるいはヒドラジン、あるいはこれらの二種以上の混合物である特許請求の範囲第1項記載の酸化膜の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

(発明の目的)

産業上の利用分野

本発明は、プラズマCVD法を用いて成膜する半導体装置の酸化膜の製造法に関する。

従来の技術

プラズマCVD法は0.1~100Torrの

圧力下で高周波励起によるプラズマを発生させ薄膜を生成する方法である。グロー放電のプラズマ中で原料ガスを活性度の高い原子や分子のラジカルとし、これらのラジカルの反応性を利用するので400℃以下の低温で反応が可能となる。

プラズマCVD法はパッシベーション膜として優れた性質を有するSi窒化膜の成膜に最初に応用化された。

酸化膜のプラズマCVD法は現在、開発段階にある。

プラズマCVD法によって基板上にSiO<sub>2</sub>膜を成膜する場合、原料としてテトラエトキシシラン[Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]ガスを用い、このガスと酸素との混合ガスを使用するのが一般的な技術である。しかし、この混合ガスではCH<sub>3</sub>基やCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>基のようなアルキル基がSiO<sub>2</sub>膜中に残存し、膜特性が劣る欠点がある。この欠点を排除するために酸素の代りにヘリウムを混合ガスとして用いる方法が提唱されているが、この方法を用いてもアルキル基の膜内の残存を無くすに

は不十分であり、必ずしも膜特性の向上を計れない欠点がある。

#### 解決しようとする問題点

本発明は、基板上にテトラエトキシシランのようなケイ素を含むアルコラートを原料としプラズマCVD法を用いて酸化膜を成膜する場合、その膜中にCH<sub>3</sub>基やCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>基が残存しない極めて良質の酸化膜を製造する方法を提供しようとするものである。

(発明の構成)

#### 問題を解決するための手段

本発明は、テトラエトキシシランのような原料ガスと窒素あるいは窒素と他のガスとの混合ガスを用いてプラズマCVD法によって基板上に酸化膜を形成することを特徴とする。

この方法によれば、酸化膜中にアルキル基が残存せず、極めて良質の膜を製造することができる。

窒素に混合する他のガスには、水素、酸素、ヘリウム、ネオン、アンモニアあるいはヒドラジン、あるいはこれらの二種以上の混合ガスを用いるこ

とができる。

本発明において、原料ガスとの混合ガスに窒素のみを用いた場合、酸化膜にOH基が残存しがたいため基板と酸化膜との接着強度が不十分なことがある。この場合は若干の水素を混合することによってこの接着力を調整せしめることができる。

本発明においては、プラズマガスとして窒素を使用するが、酸化膜中にそのエッチングを阻害する程の窒素化合物を生成することはない。

本発明は、SiO<sub>2</sub>のような絶縁膜以外にITO(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SnO<sub>2</sub>)のような透明電極膜あるいはTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のような誘電体膜の成膜にも応用できるものである。

また、プラズマCVD法を用いる従来の酸化膜の製造法では原料ガスとしてテトラメトキシシラン[Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]は酸化膜中に極めて多くのアルキル基が残存するため殆んど使用できなかったが、本発明においてはアルキル基の残存がないためテトラエトキシシランと同様に酸化膜の原料ガスとして使用することができる。

#### 実施例

プラズマCVD装置内にSi基板を設置し、その基板を100℃に加熱した。

一方、25℃のテトラエトキシシランを入れた容器内に10cc/minの窒素をバブリングして窒素と共にテトラエトキシシランのガスをプラズマCVD装置内に導入した。装置内の圧力は2 Torrであった。電力70Wの高周波で基板上にプラズマCVD膜を成膜した。

成膜した酸化膜の赤外吸収スペクトルを測定した結果、アルキル基とOH基の吸収スペクトルは観察されなかった。

また、全く同一条件でプラズマを発生させた場合、酸素プラズマに比較し窒素プラズマの方がはるかに明るく、したがって、プラズマ温度がはるかに高いことがわかった。

(発明の効果)

本発明によれば、生成した酸化膜中にCH<sub>3</sub>基やCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>基のようなアルキル基が残存しないためその膜質が極めて良好である特徴がある。

酸素プラズマに比較し、窒素プラズマはプラズマエネルギーが大きく、プラズマを介した化学反応の速度が増大するため、酸化膜の生成速度が速くなり酸化膜の製造時間が短縮される利点がある。

また、原料ガスの使用量が少なくて済むため、製造コストが低下する利点がある。

さらに、プラズマCVDでは電界と高エネルギーの荷電粒子が関与するために、基板と堆積膜へ損傷を与え易い。サブミクロンパターンにおいては、この損傷がデバイスへ与える影響が懸念されている。しかし、窒素は酸素より分子量が小さいため本発明によれば、スパッターによるこの損傷が少ない特徴がある。

また、酸素を用いる従来のプラズマCVD法においては、プラズマCVD装置内の真空排気系のポンプにタール状の中間重合物が溜り易い欠点があるが、本発明においては、この中間重合物がポンプに溜りにくく、プラズマCVD装置のメンテナンスが容易である利点がある。

さらに、プラズマガスとしてヘリウムは高価で

ある欠点があり、酸素はプラズマCVD装置内の電極や測定子等に損傷を与え易い欠点があるが、窒素は安価で取扱い易い利点がある。

特許出願人 株式会社高純度化学研究所